

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-268251

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D	5/24	P Q W		
	5/00	P P M		
	7/12	P S K		
G 0 2 B	1/11			

G 0 2 B 1/ 10 A

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

<p>(21) 出願番号 特願平6-60850</p> <p>(22) 出願日 平成6年(1994)3月30日</p>	<p>(71) 出願人 000183266 住友大阪セメント株式会社 東京都千代田区神田美土代町1番地</p> <p>(72) 発明者 木股 仁司 千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメント株式会社新材料事業部内</p> <p>(72) 発明者 小島 卓 千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメント株式会社新材料事業部内</p> <p>(72) 発明者 波江 一範 千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメント株式会社新材料事業部内</p> <p>(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
-------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

(54) 【発明の名称】 導電性・高屈折率膜形成用塗料、およびそれから得られる導電性・反射防止膜付き透明積層体

## (57) 【要約】

【目的】 透明基材上に導電性・高屈折率膜を形成する塗料、これを用いた導電性・反射防止膜付き透明積層体、を提供する。

【構成】 導電性・高屈折率膜形成用塗料が、アンチモンドープ酸化錫微粉末と着色導電性微粉末とシリカ化合物とからなる固形成分と溶媒とを含み、この塗料を用いて透明基材上に上記塗料を施して導電性・高屈折率膜を形成し、その上に低屈折率膜を形成して導電性・反射防止膜付き透明積層体を製造する。

(2)

特開平7-268251

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンチモンをドーブした酸化錫微粉末と着色導電性微粉末とシリカ化合物とからなる固形成分と、これを分散している溶媒とを含む分散液からなる導電性・高屈折率膜形成用塗料。

【請求項2】 前記溶媒の沸点が150℃以上であり、かつその表面張力が40dyne/cm以上である、請求項1に記載の導電性・高屈折率膜形成用塗料。

【請求項3】 前記溶媒が、エチレングリコール、プロピレングリコール、ホルムアミド、ジメチルスルホキシド、およびジエチレングリコールからなる群から選ばれた少なくとも1種からなる、請求項1に記載の導電性・高屈折率膜形成用塗料。

【請求項4】 前記分散液が、高沸点・高表面張力を有する溶媒を分散液100重量部中に0.1~10重量部の割合で含むものである、請求項1に記載の導電性・高屈折率膜形成用塗料。

【請求項5】 前記着色導電性微粉末が、カーボンブラック微粉末、金および/又は銀微粉末および/又は表面層に導電性物質を成分としてもつ着色顔料である、請求項1に記載の導電性・高屈折率膜形成用塗料。

【請求項6】 前記固形成分が、20~98重量部のアンチモンドープ酸化錫微粉末と30~1重量部の着色導電性微粉末と50~1重量部のシリカ化合物とからなるものである、請求項1に記載の導電性・高屈折率膜形成用塗料。

【請求項7】 前記アンチモンドープ酸化錫微粉末が、1~100nmの平均粒子径を有する、請求項1に記載の導電性・高屈折率膜形成用塗料。

【請求項8】 前記シリカ化合物は、100nm以下の平均粒子径を有する、請求項1に記載の導電性・高屈折率膜形成用塗料。

【請求項9】 前記シリカ化合物が加熱によりSiO<sub>2</sub>に変換する化合物である、請求項1に記載の導電性・高屈折率膜形成用塗料。

【請求項10】 請求項1に記載の導電性・高屈折率膜形成用塗料を、透明基材の表面上に塗布し、乾燥することにより形成され、かつアンチモンドープ酸化錫微粉末と、着色導電性微粉末と、シリカ化合物とからなる固形成分により緻密に充填されている導電性・高屈折率膜と、前記導電性・高屈折率膜上に形成され、この導電性・高屈折率膜の屈折率よりも0.1以上低い屈折率を有する低屈折率膜と、を有することを特徴とする導電性・反射防止膜付き透明積層体。

【請求項11】 前記低屈折率膜が、チタン化合物、ジルコニア化合物、アルミナ化合物、酸化スズ化合物、およびシリカ化合物から選ばれた少なくとも1種を含む、請求項10に記載の導電性・反射防止膜付き透明積層体。

【請求項12】 前記低屈折率膜が、チタン化合物、ジルコニア化合物、アルミナ化合物、酸化スズ化合物およ

2

びシリカ化合物から選ばれた少なくとも1種と、フッ化マグネシウムの微粉末を分散含有している、請求項10に記載の導電性・反射防止膜付き透明積層体。

【請求項13】 前記フッ化マグネシウム微粉末が、1~100nmの平均粒子径を有する、請求項12に記載の導電性・反射防止膜付き透明積層体。

【請求項14】 前記低屈折率膜の膜厚と、前記導電性・高屈折率膜の膜厚の比が1/5~25/5の範囲内にある、請求項10に記載の導電性・反射防止膜付き透明積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、導電性・高屈折率膜形成用塗料、それを用いて得られる積層体、特に導電性・反射防止膜付き透明積層体に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明は、ディスプレイ装置の表示面、その表面カバー材料、窓ガラス、ショーウィンドー用ガラス、TVブラウン管の表示面、液晶装置の表示面、計器のカバーガラス、時計のカバーガラス、または陰極線管の画像表示面などのように、静電気帯電防止および/または映り込みの防止を必要とする透明基材表面の塗装に有用な導電性・高屈折率膜形成用塗料、および、それを用いて得られる積層体、特に導電性・高屈折率膜と低屈折率膜との組み合わせによる導電性・反射防止膜付き透明積層体、に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般に画像表示用透明基材、例えばTVブラウン管の画像表示部には静電気が帯電しやすく、この静電気によってほこりが表示面に付着するという問題点が知られている。また、上記画像表示面に、外部の光が反射し、あるいは外部影像が映り込み、表示面の画像を不明瞭にするなどの問題点も知られている。上記の問題点を解決するために、従来、透明基材の表面に、アンチモンによりドーブされた酸化錫微粉末と、シリコンアルコキシドの加水分解生成物（以下「シリカゾル」という）との非水性溶媒分散液を塗布・乾燥して導電膜を形成し、この導電膜上に、それよりも屈折率の低い低屈折率膜を形成することが知られている。即ち、前述のアンチモンドープ酸化錫微粉末と、上記シリカゾルとの混合物を含む非水分散液からなる塗料を用いて導電膜を形成し、その上にシリカゾルの非水分散液からなる塗料を塗布して低屈折率膜を形成するものである。

【0003】また、上記TVブラウン管やコンピュータのディスプレイ等を構成する陰極線管は、赤色・緑色・青色に発光する蛍光面に、電子銃からの電子ビームを射突することによって文字・画像等を映出するものである。この陰極線管は、高電圧で電子ビームを発射するために電磁波が輻射され、人体や周囲の機器に悪影響を及ぼす場合がある。また、電子ビームが蛍光体に射突するときには、表示面に静電気が発生する。これらの問題点

3

を解決するために、従来は、プレート基体上に酸化インジウム等の透明導電性酸化物膜をスパッタ法や蒸着法等で形成したフェースプレートを、表示面の前面に張り付けて電磁波遮蔽を行ったり、また、前記アンチモンドープ酸化錫とシリカゾル系バインダーの分散液を表示面にコーティングすることにより透明導電性膜を形成し、表示面の帯電防止を行ったりしている。さらに、次式によって示されるように、画像コントラストを向上させる目的で、前記帯電防止コーティング液に染料などの着色剤を含有させて下記Tg値を低下させて帯電防止、高コントラスト化を図った陰極線管も提案されている。

$$Cr = (\pi B / RTg L) + 1$$

Cr : コントラスト                      B : 蛍光面輝度

Tg : ガラスの光透過率              L : 外光照度

R : 蛍光面反射率

また、前記着色帯電防止コーティング液をスプレーにより表示面に吹き付けて、凹凸のある膜を形成し、光散乱により反射防止効果を付与させた陰極線管も提案されている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来の上記導電膜の屈折率は、 $n = 1.50 \sim 1.54$ 程度であって、シリコンアルコキシドの加水分解生成物（シリカゾル）により形成される前記低屈折率膜の屈折率との差が小さく、従って、従来の導電膜と低屈折率膜との組合せによる反射防止効果は十分なものではなかった。また、前述した酸化インジウム等の透明導電膜をスパッタ法や蒸着法等で形成したフェースプレートを表示面に張り付ける方法で得られる陰極線管は、非常に高価である。一方、着色帯電防止液をコーティングする方法によって得られる帯電防止・光フィルター付き陰極線管では、導電性が不足しているために、十分な電磁波遮蔽効果が得られず、更には、着色帯電防止コーティング液をスプレーする方法によって形成される帯電防止・光フィルター・反射防止機能付き陰極線管の場合は、形成された膜の凹凸により、画像の解像度が著しく低下するという問題があった。

【0005】本発明は上記問題を解決するためになされたものであり、その目的は、透明基材の面上に、導電性・高屈折率膜を形成する塗料、およびそれを用いて得られる導電性・反射防止膜付き透明積層体、特に導電性・高屈折率膜とその上に形成された低屈折率膜とを有する透明積層体を提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】前記の課題は、アンチモンドープ酸化錫微粉末と着色導電性微粉末とシリカ化合物とからなる固形成分と、これを分散している溶媒とを含む分散液からなる導電性・高屈折率膜形成用塗料を提供することによって解決できる。

【0007】上記溶媒としては、沸点が $150^{\circ}\text{C}$ 以上であり、表面張力が $40\text{ dyne/cm}$ 以上の高沸点・高表面張

(3)

特開平7-268251

4

力を有する溶媒を用いることが好ましい。上記溶媒は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ホルムアミド、ジメチルスルホキシド、およびジエチレングリコールからなる群から選ばれた少なくとも1種からなるものであることが好ましい。上記における分散液は、前記溶媒を分散液100重量部中に0.1~10重量部の割合で含むものであることが好ましい。

【0008】本発明に用いられる着色導電性微粉末は、カーボンブラック微粉末、金および銀微粉末又は/および表面層に導電性成分を有する着色顔料であることが好ましい。導電性成分として銀および金を使用することができる。また、本発明の塗料中の固形成分は、20~98重量部のアンチモンドープ酸化錫微粉末と30~1重量部の着色導電性微粉末と50~1重量部のシリカ化合物とからなるものであることが好ましい。本発明に用いられるアンチモンドープ酸化錫微粉末は、 $1 \sim 100\text{ nm}$ の平均粒子径を有するものであることが好ましい。本発明に用いられるシリカ化合物は、 $100\text{ nm}$ 以下の平均粒子径を有するものであることが好ましく、また、加熱により $\text{SiO}_2$ に変換する化合物であってもよい。このような $\text{SiO}_2$ 生成化合物としては、例えばエチルシリケートの酸加水分解物などを用いることができる。これらの化合物は $100^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱することにより分解して徐々に $\text{SiO}_2$ に変換する。

【0009】また、前記の課題は、上記の導電性・高屈折率膜形成用塗料を、透明基材の表面上に塗布し、乾燥することにより形成され、かつアンチモンドープ酸化錫微粉末と着色導電性微粉末とシリカ化合物とからなる固形成分により緻密に充填されている導電性・高屈折率膜と、この膜上に形成され、かつ、その屈折率よりも0.1以上低い屈折率を有する低屈折率膜とを有する導電性・反射防止膜付き透明積層体を提供することによって解決できる。上記本発明の積層体の低屈折率膜は、チタン化合物、ジルコニア化合物、アルミナ化合物、酸化スズ化合物、およびシリカ化合物から選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましい。また、本発明の積層体の低屈折率膜は、前記の化合物の少なくとも1種とともに、フッ化マグネシウム微粉末を分散含有しているものであることが好ましい。また、上記フッ化マグネシウム微粉末は、 $1 \sim 100\text{ nm}$ の平均粒子径を有するものであることが好ましい。

【0010】本発明の積層体の一実施態様として、アンチモンドープ酸化錫微粉末と着色導電性微粉末とシリカ化合物とからなる固形成分が緻密に充填されてなる第一層膜と、この第一層膜上に、チタン化合物、ジルコニア化合物、アルミナ化合物、酸化スズ化合物、およびシリカ化合物から選ばれた少なくとも1種を含む第二層膜とが、少なくとも表示面上に形成されてなる導電性・反射防止膜付き透明積層体をあげることができる。上記第二層膜は、前記の化合物の少なくとも1種とともに、フッ

5

化マグネシウム微粉末を分散含有してなるものであることが好ましい。上記におけるフッ化マグネシウム微粉末は、1~100nmの平均粒子径を有するものであることが好ましい。上記における着色導電性微粉末は、カーボンブラック、黒鉛、チタンブラック、金、銀粉末および/又は表面層に導電成分を有する着色顔料のうちの少なくとも一つであることが好ましい。

【0011】導電性・反射防止膜付き透明積層体に用いられる、アンチモンドープ酸化錫微粉末と導電性微粉末とシリカ化合物とからなる固形成分が緻密に充填されてなる導電性・高屈折率膜は、アンチモンドープ酸化錫微粉末と着色導電性微粉末とシリカ化合物とからなる固形成分と溶媒とを含む分散液からなる塗料を、透明基材の面上に、例えば陰極線管の少なくとも表示面上に塗布・乾燥して形成することができる。また、チタン化合物、ジルコニア化合物、アルミナ化合物、酸化スズ化合物、シリカ化合物から選ばれた少なくとも1種を含む低屈折率膜は、前記化合物と非水溶媒とを含む低屈折率膜形成用塗料を、前記導電性・高屈折率膜上に塗布・乾燥し、これを焼付け処理することによって形成することができる。

【0012】

【作用】本発明の導電性・高屈折率膜形成用塗料において、前記の高沸点・高表面張力の溶媒を用いた場合、この塗料を透明基材上に塗布した後乾燥させる工程において、他の高揮発性溶媒が存在したとしても、それが蒸発した後、乾燥直前まで膜中に残留する。そして、この溶媒が高表面張力であるため、これが蒸発する際に、固形成分の粒子同士を引き付け合い、それにより膜内粒子の充填性が向上し、最密充填に近い状態となる。このため、粒子間の空隙が著しく低減し、高い粒子密度による高屈折率化と、導電性粒子の接触増大により導電性が向上する。

【0013】着色導電性微粉末は、導電性のみならず、強い光吸収性を有するので、これにより表示面における画像の高コントラスト化がもたらされる。シリカ化合物は、シリカ化合物表面のシラノール基、または、吸着水により、塗料の濡れ性を向上し、導電性・反射防止膜付き透明積層体の平滑性の向上に有効なものである。

【0014】次に、本発明を詳しく説明する。

アンチモンドープ酸化錫微粉末、着色導電性微粉末およびシリカ化合物について：本発明に用いられるアンチモンドープ酸化錫微粉末において、酸化錫は、気相法（当該化合物をガス化し、これを気相法で冷却し固化する）、CVD法（成分元素をガス化し、気相においてこれらを反応させ、生成物を冷却固化する）または炭酸塩（シュウ酸塩）法（当該金属元素の炭酸塩（シュウ酸塩）から気相中で変成し、冷却固化する）のいずれの既知方法によって製造されたものであってもよい。また、成分元素の塩化物の水溶液と塩基性化合物の水溶液とを

(4)

特開平7-268251

6

混合反応させ、目的化合物の超微粒子ゾルを製造する酸アルカリ法、又は、それから溶媒を除去する水熱法などもアンチモンドープ酸化錫微粉末の製造に用いることができる。上記水熱法においては、微粒子の成長、球状化、または表面改質が可能である。また、その微粒子の形状に格別の制限はなく、球状、針状、板状、および鎖状などのいずれであってよい。

【0015】酸化錫に対するアンチモンのドーブ方法および、ドーブに用いられるアンチモンの量には、格別の制限はないが、一般に、酸化錫の重量に対して1~5%であることが好ましい。これによって、酸化錫微粉末は、その帯電防止効果、電磁波遮蔽効果などをいっそう増進させることができる。本発明に用いられるアンチモンドープ酸化錫微粉末は、1~100nmの平均粒径を有するものであることが好ましい。この平均粒径が1nm未満であると、導電性が低下し、かつ粒子が凝集しやすくなり、塗料中において均一な分散が困難になり、塗料の粘度が増大し、この粘度を下げるために多量の分散溶媒の添加が必要になり、このため塗料中のアンチモンドープ酸化錫微粉末の濃度が過度に低くなる場合がある。また、アンチモンドープ酸化錫微粉末の平均粒径が100nmを越えると、得られる導電性・高屈折率膜において、レイリー散乱によって光が著しく乱反射され、白く見えるようになって透明度が低下する。

【0016】本発明に用いられる黒色系着色導電性微粉末は、黒色、灰色、黒灰色、黒褐色、青色、紫色等の色調を有し、且つ、導電性を有する微粉末であればよい。例えば、カーボンブラック、チタンブラック、金属シリコン、硫化スズ、硫化水銀、金属コバルト、金属タングステン等の酸化物微粉末、および金、銀などの金属微粉末および表面層に導電成分を有する着色顔料等を使用することができる。特に、ケッチェンブラック、ファーンズブラック、および黒鉛粉末等のカーボンブラック微粉末を用いることが好ましい。

【0017】本発明に使用し得るカーボンブラックの粒径については、特に制限はないが、塗料の分散安定性の点から1μm以下の粒径のものを使用することが好ましい。また、カーボンブラック微粉末を分散させるために、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤、及び非イオン界面活性剤等の分散剤を使用してもよい。

【0018】本発明に用いられるシリカ化合物は気相法（当該化合物をガス化し、これを気相法で冷却し固化する）、CVD法（成分元素をガス化し、気相において、これらを反応させ、生成物を冷却固化する）、水ガラスあるいは金属アルコキシドなどのけい酸塩からのゾルゲル法、成分元素の塩化物の水溶液と塩基性化合物の水溶液とを混合反応させ、目的化合物の超微粒子ゾルを製造する酸アルカリ法、又はそれから溶媒を除去する水熱法などにより製造することができる。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

07-268251

(43)Date of publication of application : 17.10.1995

(51)Int.Cl.

C09D 5/24

C09D 5/00

C09D 7/12

G02B 1/11

H01B 1/22

(21)Application number : 06-060850

(71)Applicant : SUMITOMO OSAKA CEMENT CO  
LTD

(22)Date of filing : 30.03.1994

(72)Inventor : KIMATA HITOSHI  
KOJIMA TAKU  
SHIBUE KAZUNORI  
KATOU HIROTSUGU  
WAKABAYASHI ATSUMI

(54) COATING COMPOSITION FOR CONDUCTIVE FILM WITH HIGH REFRACTIVE INDEX, AND TRANSPARENT LAMINATE WITH CONDUCTIVE REFLECTIONPROOF FILM OBTAINED THEREFROM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a coating compsn. for a conductive film with high refractive index useful for coating a transparent substrate of which the surface is required to exhibit antistatic properties and no mirror effect by dispersing a specific fine tin oxide powder, a fine conductive colorant powder, and a silica compd. in a solvent.

CONSTITUTION: This compsn. is prepd. by dispersing a fine tin oxide powder doped with Sb and pref. having an average particle size of 1-100nm, a fine conductive colorant powder which is a carbon black or a fine gold powder and/or a fine silver powder and/or a coloring pigment having a conductive substance as its component at the surface layer, and a silica compd. pref. having an average particle size of 100nm or lower in a solvent pref. having a b.p. of 150°C or higher and a

surface tension of 40 dyn/cm or higher and preformed comprising at least one compound selected from the group consisting of ethylene glycol, propylene glycol, formamide, dimethyl sulfoxide, and diethylene glycol.

---

【0019】本発明に用いられるシリカ化合物は、100nm以下の平均粒径を有するものであることが好ましい。また、シリカ化合物の粒子形状に格別の制限はなく、球状、針状、板状および鎖状などいずれであってもよい。また、シリカ化合物を分散させるために、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤、及び非イオン界面活性剤等の分散剤も使用できる。またシリカ化合物粒子が表面改質されていても何ら問題はない。

【0020】導電性・高屈折率膜形成用塗料の固形成分におけるアンチモンドープ酸化錫微粉末と着色導電性微粉末とシリカ化合物との重量割合は、アンチモンドープ酸化錫微粉末20～98重量部に対して、着色導電性微粉末30～1重量部とシリカ化合物50～1重量部とすることが好ましい。着色導電性微粉末の含有割合が30重量部を越えると、得られる膜の透明性が著しく低下し、ディスプレイ装置の表示面上に積層膜を形成した場合に、視認性が極めて悪くなることがある。また、1重量部未満では、得られる導電性・高屈折率膜の導電性が上がらず、また、光吸収がほとんど生じないために、導電性・高屈折率膜の上に低屈折率膜を形成しても、従来と同等の導電性・反射防止効果しか得られず、導電性・反射防止膜として不十分なものになることがある。

【0021】シリカ化合物の含有割合が50重量部を越えると、得られる導電性・高屈折率膜の導電性が低下し、また導電性・高屈折率膜の屈折率が低下することがあり、この場合、このような導電性・高屈折率膜の上に、低屈折率膜を形成しても従来と同等の導電性・反射防止効果しか得られず、導電性・反射防止膜としては不十分なものになる。またシリカ化合物の含有割合が1重量部未満では、導電性・高屈折率膜形成用塗料の濡れ性が向上せず従来と同等の平滑性を有する導電性・反射防止膜付積層体しか得られない。

【0022】高沸点・高表面張力を有する溶媒について：本発明に用いられる高沸点・高表面張力を有する溶媒としては、沸点が150℃以上であり、表面張力が40dyne/cm以上の物性を有するものが好適に使用できる。その例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ホルムアミド、ジメチルスルホキシド、およびジエチレングリコール等であり、これらの溶媒を単独に、或は2種類以上混合して使用しても差し支えない。上記高沸点・高表面張力溶剤に、その他の溶媒を併用することもできるが、この場合は目的とする導電性、高屈折率性を損なうことがなく、成膜性を良好にするものを、分散液中の溶媒の割合や種類を変えた予備実験によって適宜選定し採用する必要がある。

【0023】アンチモンドープ酸化錫微粉末と着色導電性微粉末とシリカ化合物とからなる固形成分と高沸点・高表面張力を有する溶媒とを含む分散液において、この分散液中に高沸点・高表面張力を有する溶媒が、分散液

100重量部中、0.1～10重量部含まれることが好ましい。高沸点・高表面張力を有する溶媒が、分散液中で10重量部を越えると、溶媒の蒸発時間が長過ぎたり、乾燥不良をきたす場合がある。そのため、この膜上に低屈折率膜を塗布した時、層間で混合が起こり、二層膜が設計通り成膜されず、十分な導電性、反射防止特性が得られない。一方、それが0.1重量部未満では、粒子同士の引き付けが十分でなく、膜内粒子の充填性が向上せず、膜の緻密化、高屈折率化が十分に達成されないことがある。この場合、得られる導電性・高屈折率膜の導電性が向上せず、またこの膜上に低屈折率膜を形成しても、従来と同等程度の導電性・反射防止効果しか得られない。

【0024】また、アンチモンドープ酸化錫微粉末、カーボンブラック微粉末およびシリカ化合物を基材上に固定するため、濡れ改良剤として、シリコンオイル、シリコンアルコキシド加水分解物等の無機系バインダーや、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の有機系バインダーを添加しても良い。但し、この場合は、目的とする導電性、高屈折率を得るために（添加剤）／（導電粉末）の重量比を変えた予備テストを行ない、適宜選定する必要がある。なお、前記添加剤およびバインダーは、カーボンブラック粒子以外の着色導電性微粉末においても使用することができる。

【0025】以下に、着色導電性微粉末としてカーボンブラック微粉末を使用した導電性・高屈折率膜形成用塗料について説明する。従来の、着色導電性微粉末を含まない導電性膜形成用塗料においては、アンチモンドープ酸化錫微粉末のみによって、導電性・高屈折率膜の導電化・高屈折率化が図られていた。しかし、本発明において、アンチモンドープ酸化錫微粉末に、さらにより高導電性でかつ光吸収能のあるカーボンブラック微粉末を混合すること、即ち、導電性微粒子（ATO）+着色導電性微粒子、言い換えれば2重の導電性微粒子の添加によって、より優れた2重の導電性が得られることになる。

【0026】さらにシリカ化合物を添加すると、塗料液の展性が向上し、膜の厚みがより均一な導電性・反射防止膜付き透明積層体を形成することができる。さらに、シリカ化合物の混合量を変化させることにより、導電性・反射防止膜付き透明積層体の反射率を自由にコントロールすることができる。また、塗料中に高沸点・高表面張力を有する溶媒が添加されているので、塗料を基板上に塗布し乾燥させる工程において、他の高揮発性溶媒が存在したとしてもそれが蒸発したあと、高沸点・高表面張力を有する溶媒が膜中に乾燥直前まで残留する。そしてこの溶媒が蒸発する際には、高表面張力であるため、粒子同士を引き付け合い、それにより膜の充填性を向上させ、最密充填に近い状態を作り出す。これにより、粒子の接触をより良好にさせる効果がある。更に、粒子間の空隙を著しく低減させる効果がある。そのため、固形



9

成分が緻密に充填されてなる膜が得られ、今まで以上の導電性化と高屈折率化が実現される。

【0027】このため、本発明の導電性・高屈折率膜形成用塗料を用いて得られる導電性・高屈折率膜は、極めて優れた帯電防止効果および電磁波遮蔽効果を示す。すなわち、前記塗料により形成される導電性・高屈折率膜は、 $n$  (屈折率) = 1.6 ~ 2.0 という高屈折率を具有する。

【0028】本発明の透明積層体にあつては、基材面における反射光を低減させるために、上記の導電性・高屈折率膜の上に、屈折率差 0.1 以上、好ましくは 0.15 以上の低屈折率膜を設ける。これにより、極めて優れた反射防止性をも具現することになる。これは、低屈折率膜表面からの反射光と導電性・高屈折率膜の界面からの反射光とが干渉によって打ち消しあい、さらに高屈折率膜に存在するカーボンブラック粒子により、導電性・高屈折率膜内に侵入する外光が吸収されるからである。これによって、反射防止効果を従来以上に高めることができる。

【0029】本発明の積層体において、透明基材上に形成される導電性・高屈折率膜の厚さ、または重量に格別の制限はないが、一般に 0.05 ~ 0.5  $\mu\text{m}$  の厚さを有することが好ましい。

【0030】上述のように、本発明の塗料を用いて透明基材表面上に形成された導電性・高屈折率膜の上には、低屈折率膜が形成される。この低屈折率膜は、導電性・高屈折率膜表面における空隙を充填し、乱反射を抑制し、その耐摩耗性を向上させるのに有効なものである。低屈折率膜は、チタン化合物、ジルコニア化合物、アルミナ化合物、酸化スズ化合物およびシリカ化合物から選ばれた少なくとも 1 種を含むことを特徴としそれらを含む非水溶媒溶液からなる塗料を、導電性・高屈折率膜上に塗布乾燥し、これに焼付処理を施して形成することができる。

【0031】上記低屈折率膜形成用塗料に用いられる、チタン化合物としては、テトラアルコキシチタニウム系化合物が用いられ、ジルコニア化合物としては、テトラアルコキシジルコニウム系化合物が用いられ、アルミナ化合物としてはトリアルコシアルミニウム系化合物が用いられ、酸化スズ系化合物としてはテトラアルコキシスズ系化合物が用いられ、シリカ化合物としてはテトラアルコキシシリコン化合物等が用いられる。また上記の金属アルコキシドの他に、そのアルコキシ基の一部を他の官能基に置換したもの例えばチタネートカップリング剤、シランカップリング剤や金属キレート類、例えばチタンの  $\beta$ -ジケトン類や微粒子類例えばシリカコロイドなどを用いることができる。

【0032】低屈折率膜形成用非水溶媒は、アルコール系化合物、エステル系化合物、およびケトン系化合物などから選ぶことができる。これらは単一種で用いてもよ

(6)

特開平 7-268251

10

く、2 種以上の混合物として用いても良い。

【0033】上記低屈折率膜用塗料を、導電性・高屈折率膜上に塗布、乾燥し、これを焼き付け処理すると、シリコンアルコキシド加水分解生成物はシリカとなる。シリカの屈折率は、 $n = 1.46$  であり、アンチモンドープ酸化錫の屈折率よりも低いが、導電性・高屈折率膜との屈折率差を大きくするためには、シリカよりも屈折率が低く、かつ透明性の高い物質との併用が好ましい。

【0034】本発明においては、上記低屈折率膜形成用塗料中に、フッ化マグネシウム ( $n = 1.38$ ) 微粉末がさらに含まれていることが好ましい。低屈折率膜中のフッ化マグネシウム微粉末の含有率には、格別の制限はなく、対応する導電性・高屈折率膜の組成に応じて適宜に対応することができるが、一般には低屈折率膜形成用塗料の固形成分 ( $\text{SiO}_2$  等) に対して 0.01 ~ 80 % の範囲内にあることが好ましい。

【0035】低屈折率膜の形成に用いられるフッ化マグネシウム微粉末は、1 ~ 100 nm の平均粒径を有していることが好ましい。この平均粒径が 100 nm を越えると、得られる低屈折率膜において、レイリー散乱によって光が乱反射され、低屈折率膜が白っぽく見え、その透明性が低下することがある。また、前記フッ化マグネシウム微粉末の平均粒径が 1  $\mu\text{m}$  未満であると、微粒子が凝集しやすく、したがって塗料中における微粒子の均一分散が困難になり、塗料の粘度が過大になるなどの問題が生ずる。また、塗料の粘度を低下させるために、溶媒の使用量を増大すると、塗料中のフッ化マグネシウム微粉末及びシリコンアルコキシドの濃度が低下するという問題を生ずる。

【0036】本発明に使用されるフッ化マグネシウム微粉末は、気相法、CVD 法、炭酸塩またはシュウ酸塩法などの既知方法によって製造することができる。また、成分元素のフッ化物の水溶液と塩基性化合物の水溶液とを混合反応させ、目的化合物の超微粒子ゾルを製造する酸アルカリ法、または、それから溶媒を除去する水熱法などもフッ化マグネシウム微粉末の製造に用いることができる。上記水熱法において、微粒子の成長、球形化、または表面改質をすることができる。また、その微粒子の形状は、球状、針状、板状、および鎖状等のいずれであってもよい。

【0037】本発明において、低屈折率膜の厚さに格別の制限はないが、0.05 ~ 0.5  $\mu\text{m}$  の厚さを有することが好ましい。上記の範囲の厚さを有する低屈折率膜は、比較的薄いものであるので、導電性・高屈折率膜の導電性により、膜全体として実用上十分な帯電防止及び電磁波遮蔽性が得られる。

【0038】本発明の透明積層体において、前記低屈折率膜と、前記導電性・高屈折率膜との、膜厚の比は、1 / 5 ~ 25 / 5 の範囲内にあることが好ましい。本発明に用いられる透明基体は、ガラス材料、およびプラスチ



ック材料などから選ぶことができる。

【0039】前記塗料により形成された第一層膜では、アンチモンドープ酸化錫に、さらに高導電性の着色導電性微粉末が添加されたことによって、帯電防止効果の他に、電磁波シールド効果、さらに光吸収による画像の高コントラスト化効果を付与することができる。またこれらにさらにシリカ化合物が添加されたことによってシリカ化合物表面のシラノール基または吸着水により濡れ性が向上し、導電性・反射防止膜付透明積層体の平滑性が向上する。

【0040】また、第一層目の膜上に、それより低屈折率の第二層目の膜を形成したことによって、第一層目と第二層目との組み合わせによる光学的反射防止効果を付与することができる。

【0041】上記第一層目の膜形成用塗料としては、上述のように、焼成法、水熱法、等の公知の方法により形成されたアンチモンドープ酸化錫微粉末とファーンズブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、黒鉛微粉末、チタンブラック等の着色導電性微粉末と、気相法、ゾルゲル法、水熱法等の公知の方法により製造されたシリカ化合物とからなる固形成分と、高沸点・高表面張力を有する溶剤とを水中、あるいは有機溶剤中で超音波ホモジナイザーやサンドミル等の通常の方法で混合分散したものが用いられる。また、必要に応じて分散剤を添加しても良い。

【0042】ここで、アンチモンドープ酸化錫微粉末と着色導電性微粉末と、シリカ化合物とからなる固形成分と高沸点・高表面張力を有する溶媒との混合比率に関しては、前述のように高沸点・高表面張力を有する溶媒の含有率が過大になると、乾燥時間が長過ぎたり、乾燥不良のため第二層膜が設計通り成膜されず、十分な導電性、反射防止特性が得られないといった不具合が生ずる。また、着色導電性微粉末の含有率が過大になると、膜の光透過率が著しく低下する。またシリカ化合物の含有率が過大になると、反射率が著しく上昇、帯電防止性が低下する、という不具合が生じる。

【0043】そこで、所望の帯電防止、電磁波遮蔽、反射防止、高コントラスト化性能をバランスよく発揮させるためには、固形成分でアンチモンドープ酸化錫微粉末20～98重量部、着色導電性微粉末30～1重量部、シリカ化合物50～1重量部にコントロールし、また塗料中の高沸点・高表面張力溶媒の含有量を0.1～10重量部にコントロールすることが好ましい。

【0044】次に第二層を形成する低屈折率膜形成用塗料としては、チタン化合物、ジルコニア化合物、アルミナ化合物、酸化スズ化合物、およびシリカ化合物のうち少なくとも1種を含むものである。各化合物の混合比率に関しては、シリカ化合物の比率が低すぎると、膜の屈折率が高くなりすぎ、反射率が著しく上昇し、十分な反射防止効果が得られない。低屈折率膜100重量部に対

シリカ化合物の比率は50重量部以上であることが好ましい。

【0045】低屈折率膜形成用化合物は、具体的には、テトラエトキシチタニウム、テトライソプロポキシチタニウム、テトラブトキシチタニウム等のチタニウムアルコキシドや、テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム等のジルコニウムアルコキシドや、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム等のアルミニウムアルコキシドや、テトラエトキシスズ、テトライソプロポキシスズ、テトラブトキシスズ等のスズアルコキシドや、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン等のシリコンアルコキシドなどから選ぶことができる。低屈折率膜形成用塗料としては、上記化合物成分を、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、酢酸エチル等のエステル類、ジエチルエーテル等のエーテル類、ケトン類、アルデヒド類、エチルセロソルブ等の1種又は2種以上の混合溶媒に加え、それに水と塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の酸を加えて加水分解して生成した溶液を用いることができる。

【0046】これら塗料の塗布方法としては、スピンコート法、スプレー法、ディップ法等が適用できるが、陰極線管上に膜厚の均一な膜を形成する場合には、スピンコート法が好ましい。

【0047】

【実施例】次に、本発明を下記実施例によりさらに説明する。

#### 実施例1

(1) 導電性・高屈折率膜形成用塗料(A)を下記のように調製した。(アンチモンドープ酸化錫/カーボンブラック/シリカ化合物=80/5/15重量比)

1. 6gのアンチモンドープ酸化錫微粉末(住友セメント社製:MA-100)と0.1gのカーボンブラック微粉末(三菱化成社製:MA-100)と0.3gのシリカ化合物(日産化学工業社製:スノーテックス)と、2.0gのプロピレングリコールと、10.0gのブチルセロソルブと、水86.0gとを混合した後、超音波ホモジナイザー(セントラル科学貿易社製:ソニファイヤー450)で10分間分散させて、均一な分散液とした。

(2) 低屈折率膜形成用塗料(a)を下記のように調製した。0.8gのテトラエトキシシランと、0.8gの0.1N塩酸と、98.4gのエチルアルコールとを混合して均一な溶液とした。

【0048】(3) 透明積層体の製造

ガラス基板の面温40℃において、前記塗料(A)をスピンコート法により塗布し、50℃の温風により1分間乾燥した。0.1μmの厚さを有する導電性・高屈折率層が形成された。次に、このガラス基板の導電性・高屈

(8)

特開平7-268251

13

折率膜上に40℃の温度において、塗料(a)をスピンコート法により塗布し、50℃の温風により乾燥し、これに150℃、20分間の焼き付け処理を施して、厚さ0.1μmの低屈折率膜を形成した。

## 【0049】(4) 評価

ここに得られた透明積層体の全光線透過率、ヘーズ、表面抵抗値(表面抵抗計による)、表面反射率(入射角5度の正反射治具を用いて、分光光度計により測定した波長550nmの光反射率の片面値)、および密着性(消しゴムテスト、荷重1kg20回往復による)を測定した。評価結果を表1に示す。

## 【0050】実施例2

実施例1と同様な操作を行った。ただし導電性・高屈折率膜形成用塗料の組成において、カーボンブラック

(0.02g)/アンチモンドープ酸化錫(1.88

14

g)/シリカ化合物(0.1g)=1/94/5(重量比)に変更し、2.0gのエチレングリコール、5.0gのメチルセロソルブ、10.0gのブチルセロソルブ、水84.0gを用いた。得られた透明積層体の評価結果を表1に示す。

## 【0051】実施例3

実施例1と同様な操作を行った。ただし導電性・高屈折率膜形成用塗料の組成において、カーボンブラック

(0.4g)/アンチモンドープ酸化錫(1.3g)/シリカ化合物(0.3g)=20/65/15(重量比)に変更し、4.0gのジメチルスルホキシド、10.0gのエチルセロソルブ、水84.0gを用いた。得られた透明積層体の評価結果を表1に示す。

## 【0052】

## 【表1】

		膜 層 の 組 成		性 能					総合判定
		導 電 性 ・ 高 屈 折 率 層	低 屈 折 率 膜 層	全光線透過率 (%)	ヘーズ (%)	表面抵抗 (Ω/□)	反射率 (%)	密 着 性	
実 施 例	1	ATO/CB/SiO <sub>2</sub> =80/5/15 PG: 2g BC: 10g 水: 86g	TEOS 0.8g 0.1N-HCl 0.8g エチルアルコール 98.4g	94	0.0	2×10 <sup>7</sup>	0.7	キズなし	○
	2	ATO/CB/SiO <sub>2</sub> =94/1/5 EG: 2g MC: 5g BC: 10g 水: 81g	TEOS 0.8g 0.1N-HCl 0.8g エチルアルコール 98.4g	98	0.0	9×10 <sup>6</sup>	0.6	キズなし	○
	3	ATO/CB/SiO <sub>2</sub> =65/20/15 DMSO: 4g RC: 10g 水: 84g	TEOS 0.8g 0.1N-HCl 0.8g エチルアルコール 98.4g	71	0.0	4×10 <sup>6</sup>	0.5	キズなし	○

【註】CB: カーボンブラック、ATO: アンチモンドープ酸化錫、PG: プロピレングリコール、EG: エチレングリコール、DMSO: ジメチルスルホキシド、BC: ブチルセロソルブ、MC: メチルセロソルブ、RC: エチルセロソルブ、SiO<sub>2</sub>: 酸化ケイ素  
○…良好

## 【0053】実施例4

実施例1と同様な操作を行った。ただし導電性・高屈折率膜形成用塗料の組成において、カーボンブラック

(0.6g)/アンチモンドープ酸化錫(0.8g)/シリカ化合物(0.6g)=30/40/30(重量比)に変更し0.5gのジエチレングリコール、15.0gのブチルセロソルブ、および水82.5gを用いた。得られた透明積層体の評価結果を表2に示す。

## 【0054】実施例5

実施例1と同様な操作を行った。ただし低屈折率膜形成

用塗料(a)の代わりに、下記のようにして調製した塗料(b)を用いた。0.4gのフッ化マグネシウム微粉末(住友セメント社製: 10~20nm)を0.6gのテトラエトキシシランとともに0.6gの0.1N塩酸、98.4gのエチルアルコール溶液に混合し、均一に分散させ塗料(b)とした。得られた透明積層体の評価結果を表2に示す。

## 【0055】

## 【表2】

		膜 層 の 組 成		性 能					総合 判定
		導 電 性 ・ 高屈折率層	低屈折率膜層	全光線透過率 (%)	ヘーズ (%)	表面抵抗 ( $\Omega/\square$ )	反射率 (%)	密着性	
実 施 例	4	ATO/CB/SiO <sub>2</sub> =40/30/30 DEG: 0.5g BC: 15g 水: 82.5g	TEOS 0.8g 0.1N-HCl 0.8g エチルアルコール 98.4g	56	0.1	$6 \times 10^4$	0.6	キズなし	○
	5	ATO/CB/SiO <sub>2</sub> =80/5/15 PG: 2g BC: 10g 水: 86g	フッ化マグネシウム 0.4g TEOS 0.6g 0.1N-HCl 0.6g エチルアルコール 98.4g	96	0.0	$2 \times 10^4$	0.3	キズなし	○

〔註〕 CB: カーボンブラック、ATO: アンチモンドープ酸化錫、PG: プロピレングリコール、

DMSO: ジメチルスルホキシド、DEG: ジエチレングリコール、BC: ブチルセロソルブ

○…良好

### 【0056】比較例1

実施例1と同様な操作を行った。ただし導電性・高屈折率膜形成用塗料の組成において、カーボンブラック/アンチモンドープ酸化錫/シリカ化合物=0/100/0 (重量比)としたものすなわちカーボンブラック微粉末とシリカ化合物とを含まないものを用い、かつ10gのブチルセロソルブ、および水88gを用いた。得られた透明積層体の評価結果を表3に示す。

### 【0057】比較例2

実施例1と同様な操作を行った。ただし導電性・高屈折率膜形成用塗料の組成において、カーボンブラック (0.8g)/アンチモンドープ酸化錫 (0.9g)/シリカ化合物 (0.3g)=40/45/15 (重量

比)に変更し、4.0gのホルムアミド、10.0gのブチルセロソルブ、および水84.0gを用いた。得られた透明積層体の評価結果を表3に示す。

### 【0058】比較例3

実施例1と同様な操作を行った。ただし導電性、高屈折率膜形成用塗料の組成において、カーボンブラック (0.4g)/アンチモンドープ酸化錫 (0.4g)/シリカ化合物 (1.2g)=20/20/60 (重量比)に変更し、15gのメチルセロソルブ、および水83gを用いた。得られた透明積層体の評価結果を表3に示す。

### 【0059】

### 【表3】

		膜 層 の 組 成		性 能					総合 判定
		導 電 性 ・ 高屈折率層	低屈折率膜層	全光線透過率 (%)	ヘーズ (%)	表面抵抗 ( $\Omega/\square$ )	反射率 (%)	密着性	
比 較 例	1	ATO/CB/SiO <sub>2</sub> =100/0/0 BC: 10g 水: 88g	TEOS 0.8g 0.1N-HCl 0.8g エチルアルコール 98.4g	100	0.0	$4 \times 10^4$	1.2	キズなし	×
	2	ATO/CB/SiO <sub>2</sub> =45/40/15 FA: 4g BC: 10g 水: 84g	TEOS 0.8g 0.1N-HCl 0.8g エチルアルコール 98.4g	41	0.3	$8 \times 10^4$	0.2	キズあり	×
	3	ATO/CB/SiO <sub>2</sub> =20/20/60 MC: 15g 水: 83g	TEOS 0.8g 0.1N-HCl 0.8g エチルアルコール 98.4g	79	0.7	$8 \times 10^4$	1.5	キズあり	×

〔註〕 CB: カーボンブラック、ATO: アンチモンドープ酸化錫、SiO<sub>2</sub>: 酸化ケイ素、

BC: ブチルセロソルブ、FA: ホルミアミド、MC: メチルセロソルブ

×…不良

【0060】表1, 2および3に示す評価結果から明らかなように、透明基材と、その上に20~98重量部のアンチモンドープ酸化錫微粉末と、30~1重量部のカ

ーボンブラック微粉末と50~1重量部のシリカ化合物とからなる固形成分と、塗料100重量部中に溶媒が0.1~10重量部含まれてなる導電性・高屈折率膜形

(10)

特開平7-268251

17

成用塗料から形成され、かつ、固形成分が緻密に充填されてなる導電性・高屈折率膜と、この導電性・高屈折率膜の上に形成され、かつその屈折率よりも0.1以上低い屈折率を有する低屈折率膜とを有する導電性・反射防止膜付き透明積層体は、ディスプレイ装置の表示面、その表面カバー材料、窓ガラス、ショーウィンドー用ガラス、TVブラウン管の表示面、液晶装置の表示面、計器のカバーガラス、時計のカバーガラス、およびCRTの前面映像面として、十分な光透過性を有すると共に、表面抵抗および反射率が低く、充分実用性のある帯電防止機能および反射防止機能を有するものであることが確認された。また、上記低屈折率膜に、フッ化マグネシウム微粉末を分散含有させることにより、導電性・反射防止膜付き透明積層体の反射防止機能を向上させることができることも確認できた。

【0061】

18

【発明の効果】本発明に係る導電性・高屈折率膜形成塗料は、透明基材上に導電性に優れ屈折率が高い膜を容易に形成することを可能にするものであって、特に、これを用いて得られた導電性・高屈折率膜に低屈折率膜を組み合わせることによって、実用的性能の優れた導電性・反射防止膜付き透明積層体を得られる。すなわち、アンチモンドープ酸化錫微粉末と、着色導電性微粉末、シリカ化合物とからなる固形成分と溶媒とを含む分散液からなる塗料、すなわち3種の微粒子を含有し、乾燥工程において、粒子同士の接触を向上させる溶媒を配合した塗料を用いることにより、高い帯電防止機能および高い屈折率を有する導電性・高屈折率膜を得ることができる。そして、この導電性・高屈折率膜と低屈折率膜とを組み合わせることにより、優れた帯電防止性および反射防止性を有する導電性・反射防止膜付き透明積層体を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H01B 1/22

識別記号

庁内整理番号

A

FI

技術表示箇所

(72) 発明者 加藤 博貢

千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメント株式会社中央研究所内

(72) 発明者 若林 淳美

千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメント株式会社新材料事業部内